

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74843 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/26, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
C08G 65/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04569

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2000 (19.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09/324,271 2. Juni 1999 (02.06.1999) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstrasse 4, D-01109 Dresden (DE). ERBES, Jörg [DE/DE]; Jollystrasse 33, D-76137 Karlsruhe (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, D-48366 Laer (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Ostercappeln (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburger Strasse 162, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Strasse 123, D-01987 Schwarzheide (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE). DEXHEIMER, Edward, Michael [US/US]; 26270 East River Road, Grosse Ile, MI 48138 (US).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUSPENSIONS OF PLATELIKE MULTIMETAL CYANIDE COMPOUNDS, THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONEN VON PLÄTTCHENFÖRMIGEN MULTIMETALLCYANIDVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst suspension for carrying out the ring-opening polymerization of alkylene oxides containing; a) at least one multimetal cyanide compound having a crystalline structure and a content of platelike particles of at least 30 wt. % with regard to the multimetal cyanide compound; b) at least one organic complexing agent and/or; c) water and/or; d) at least one polyether and/or; e) at least one surface-active substance with the provision that at least constituent a) and at least two constituents b) to e) must be present.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder c) Wasser und/oder d) mindestens einen Polyether und/oder e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.



WO 00/74843 A1

**SUSPENSIONEN VON PLÄTTCHENFÖRMIGEN
MULTIMETALLCYANIDVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND
DEREN VERWENDUNG VON POLYETHERALKOHOLEN**

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung.

- 10** Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder
- 15** Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

- Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen ein-
- 20** gesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit
- 25** nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, als Katalysator Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der
- 30** Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

- Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung
- 35** von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendungen von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen als Katalysatoren beschrieben wird. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die
- 40** Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben.

- Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem
- 45** Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension

- wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser-mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Edukt-lösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome
- 5 enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Diese Komponente wird auch als organischer Komplexbildner oder organischer Ligand bezeichnet. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256,
- 10 US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583,
- 15 JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

- In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexa-
- 20 cyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff isoliert und in dieser Form eingesetzt.

- In EP 862,947 wird die Herstellung von Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen unter Verwendung von Hexacyanometallsäuren, ins-
- 25 besondere Hexacyanocobaltsäure bzw. deren wäßrige Lösungen als Edukt beschrieben. Die gemäß EP 862,947 erzeugten Doppelmetallcyanide weisen eine hohe Reaktivität für die ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden auf.

- 30 Multimetallcyanidkatalysatoren weisen zwar hohe Polymerisationsraten auf, jedoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindungen weiter zu steigern. Ein Schwerpunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet konzentriert sich dabei auf Multimetallcyanidverbindungen, die amorph
- 35 sind. Die Herstellung solcher Multimetallcyanidverbindungen ist unter anderem in EP 654,302 offenbart. Es konnte aber gezeigt werden, daß sich die Aktivität dieser Katalysatoren durch die Inkorporierung von Polymeren weiter steigern läßt. So beschreibt EP 700,949 Doppelmetallcyanidkomplexe mit gesteigerter Reaktivität,
- 40 tät, die zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf den Katalysator, an Polyethern mit einer Molmasse größer 500 Dalton enthalten. In WO 97/40,086 werden Doppelmetallcyanid-Katalysatoren mit gesteigerter Reaktivität beschrieben, die zwischen 5 und 80 Gew.-% an Polyethern mit Molmassen kleiner 500 Dalton enthalten.
- 45 WO 98/16310 offenbart Doppelmetallcyanide, die zwischen 2 und 80 Gew.-% an funktionalisierten Polymeren, jedoch keine Polyether, enthalten. Die in EP-A-700,949, WO-A-97/40,086 und

WO-A-98/16,310 offenbarten Doppelmetallcyanidkatalysatoren sind in der Regel amorph. Gemäß der Lehre von WO 98/16,310 (Seite 2, Zeilen 16-22) besitzen die besten, zur Zeit bekannten Doppelmetallcyanidkatalysatoren einen geringen Grad an Kristallinität.

- 5 Die bevorzugten Katalysatoren sind im wesentlichen nicht-kristallin (Seite 3, Zeile 10-11).

- Multimetallcyanidkatalysatoren werden zur Herstellung von Polyetheralkoholen zumeist in Form von Pulver eingesetzt. In
- 10 US 4,477,589 und US 4,472,560 werden Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen in propoxyliertem Glycerin mit Gehalten von unter 5 Gew.-% an Multimetallcyanidverbindung beschrieben. US 5,639,705 und US 5,714,639 beschreiben pastenförmige Katalysatoren, die aus 10 bis 60 Gew.-% an Multimetallcyanidver-
- 15 bindung, 40 bis 90 Gew.-% an organischem Komplexbildner und 1 bis 20 Gew.-% an Wasser bestehen.

- Wünschenswert wäre es auch kristalline Multimetallcyanidverbindungen in einer Form einzusetzen, so daß sie eine möglichst
- 20 hohe katalytische Aktivität aufweisen.

- Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß man kristalline Multimetallcyanidverbindungen in organischen oder anorganischen Flüssigkeiten suspendiert und in dieser Form als
- 25 Katalysatoren benutzt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die suspendierte Multimetallcyanidverbindung eine plättchenförmige Morphologie aufweist.

- Gegenstand der Erfindung sind daher Katalysatorsuspension zur
- 30 ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend

- a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanid-
- 35 verbindung, sowie
- b) mindestens einen organischen Komplexbildner
- c) Wasser und/oder
- d) mindestens einen Polyether und/oder
- e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe,
- 40 daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.

- Der organische Komplexbildner b) ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde,
- 45 Carbonsäuren, Amide, Nitrile, Sulfide und Mischungen daraus.

- Als Polyether d) werden insbesondere Polyetheralkohole, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Tetrahydrofuran, 1,1,2-Trimethylethylenoxid, 1,1,2,2-Tetramethylethylenoxid, 5 2,2-Dimethyloxetan, Diisobutylenoxid, α -Methylstyroloxid und Mischungen daraus verwendet.

- Als oberflächenaktive Substanzen e) werden insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend C₄- bis 10 C₆₀-Alkoholalkoxylate, Block-Copolymere von Alkylenoxiden unterschiedlicher Hydrophilie, Alkoxylate von Fettsäuren und Fettsäureglyceriden, Blockcopolymere von Alkylenoxiden und polymerisationsfähigen Säuren und Estern, eingesetzt.
- 15 Die erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise nach folgendem Verfahren hergestellt:

- a) 20 Hinzufügen einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ und Mischungen daraus,

- 25 X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen 30 sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

- zu einer wässrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mindestens ein 35 Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Co²⁺, Ir³⁺ und Cr²⁺ bedeutet und M^2 gleich oder verschieden M^1 sein kann,

- H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkali- 40 metall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

- 45 A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und b eine ganze Zahl größer null und a und c ganze Zahlen größer

oder gleich null sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

5 wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde Carbon-

10 und mindestens eine der beiden Lösungen einen oberflächenaktiven Stoff enthält,

b) gegebenenfalls Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),

20 c) gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Die erfindungsgemäß verwendeten plättchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen sind kristallin und können ein kubisches, 25 tetragonales, trigonales, orthorhombisches, hexagonales, monoklines oder triklines Kristallsystem aufweisen. Die Definition von Kristallsystemen und die zu den vorgenannten Kristallsystemen gehörigen Raumgruppen können in "International tables for crystallography", Volume A, Hrsg.: Theo Hahn, (1995) nach-

30 gesehen werden.

Für die Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen, die für die erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, jedoch nicht notwendig, als Cyanometallat-Verbindung 35 die Cyanometallatsäure zu verwenden, da es hierbei nicht zu einem Zwangsanfall eines Salzes als Nebenprodukt kommt.

Diese vorzugsweise einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat 45 mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi,

H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiter-
10 verarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure auszuschließen.

- 15 Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

Als Heteroatome enthaltende Liganden werden die oben beschriebenen organischen Substanzen verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellverfahrens wird den Lösungen in Schritt
20 a) kein Heteroatome enthaltender Ligand zugesetzt, und auch Schritt b), das Hinzufügen von Heteroatome enthaltendem Ligand zur Fällsuspension, unterbleibt. Es wird lediglich, wie oben
25 erwähnt, mindestens eine oberflächenaktive Verbindung einer oder den beiden Lösungen in Schritt a) zugesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können anionische, kationische, nichtionische und/oder polymere
30 Tenside sein.

Insbesondere werden nichtionische und/oder polymere Tenside verwendet. Aus dieser Gruppe ausgewählt sind insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Coblockpolymere verschiedener Epoxide mit
35 unterschiedlicher Hydrophilie, Rizinusölalkoxylate oder Coblockpolymere aus Epoxiden und anderen Monomeren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Erfindungsgemäße Fettalkoholalkoxylate besitzen einen Fett-
40 alkohol, bestehend aus 8-36 Kohlenstoffen, insbesondere aus 10-18 Kohlenstoffen. Dieser ist mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert. Der Polyetherteil des erfindungsgemäßen Fettalkoholalkoxylats kann dabei aus reinen Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Polyethern bestehen.
45 Ferner sind auch Copolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden möglich oder auch Coblockpolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden. Fettalkoholalkoxylate, die

reine Polyetherketten besitzen sind z.B. Lutensol AO-Marken der BASF-AG. Fettalkoholalkoxylate mit Coblockpolymeren als Polyetherteil sind Plurafac LF-Marken der BASF Aktiengesellschaft. Besonders bevorzugt bestehen die Polyetherketten aus 2 bis 50, insbesondere aus 3 bis 15 Alkylenoxideinheiten.

- Coblockpolymere als Tenside enthalten zwei verschiedene Polyetherblöcke, die sich in ihrer Hydrophilie unterscheiden. Erfindungsgemäße Coblockpolymere können aus Ethylenoxid und
- 10 Propylenoxid bestehen (Pluronic-Marken, BASF Aktiengesellschaft). Die Wasserlöslichkeit wird dabei über die Längen der verschiedenen Blöcke gesteuert. Die Molmassen bewegen sich im Bereich von 500 Da bis 20000 Da, bevorzugt von 1000 Da bis 6000 Da, und insbesondere 1500-4000 Da. Bei den Ethylen-/Propylen-
- 15 Copolymeren beträgt der Ethylenoxid-Anteil von 5 bis 50 Gew.-% und der Propylenoxid-Anteil von 50 bis 95 Gew.-%.

- Erfindungsgemäße Copolymere aus Alkylenoxid mit anderen Monomeren haben bevorzugt Ethylenoxidblöcke. Als anderes Monomeres kann
- 20 unter anderem Butylmethacrylat (PBMA/PEO BE1010 / BE1030, Fa. Th. Goldschmidt), Methylmethacrylat (PMMA/PEO ME1010 / ME1030, Fa. Th. Goldschmidt) oder Methacrylsäure sein (EA-3007, Fa. Th. Goldschmidt).

- 25 Die verwendeten oberflächen-aktiven Substanzen sollten eine mäßige bis gute Wasserlöslichkeit besitzen.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Multimetallcyanidverbindungen wird eine wäßrige Lösung einer
- 30 Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M_m^1(X)_n$, wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Ver-
- 35 hältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Metallsalzlösung vorzulegen und die Cyanometallat-Verbindung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung
- 40 der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

- Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Cyanometallat-Eduktlösung bezogen auf die Masse an Cyanometallat-Eduktlösung
- 45 beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Metallsalzlösung bezogen auf die Masse an Metallsalzlösung

beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%.

Die oberflächenaktiven Substanzen werden in der Regel bereits in
5 mindestens einer der beiden Lösungen vorgelegt. Bevorzugt werden die oberflächenaktiven Substanzen in die Lösung gegeben, die bei der Fällung vorgelegt wird. Der Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen in der Fälllösung bezogen auf die Gesamtmasse der Fällsuspension liegt zwischen 0,01 und 40 Gew.-%. Bevorzugt wird ein
10 Gehalt von 0,05 bis 30 Gew.-%.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die oberflächenaktiven Substanzen anteilig auf beide Eduktlösungen zu verteilen.

15 Die Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.

20 Es ist jedoch auch möglich, den Liganden ganz oder teilweise einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Lösung der Cyanometallat-Verbindung zusetzen.

25 Der Gehalt der Liganden in der nach der Fällung entstandenen Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Multimetallcyanidverbindungen
30 können vorzugsweise Röntgenbeugungsmuster, wie sie in DE 197 42 978 Fig. 3 und 4 dargestellt sind, aufweisen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzten Multimetallcyanidverbindungen besitzen bevorzugt Primär-
35 kristalle mit einem plättchenförmigen Habitus.

Unter plättchenförmigen Teilchen sollen Teilchen verstanden werden, deren Dicke dreimal, bevorzugt fünfmal, insbesondere bevorzugt zehnmal kleiner ist als deren Länge und Breite.

40 Der bevorzugte erfindungsgemäße Katalysator enthält mehr als 30 Gew.-% an solchen plättchenförmigen Kristallen, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 90 Gew.-%. Bei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sind die bevorzugten erfindungsgemäßen Multi-
45 metallcyanidverbindungen sichtbar.

Erfindungsgemäß weniger bevorzugte Multimetallcyanidverbindungen liegen oft entweder in Stäbchenform oder in Form kleiner würfel- oder kugelförmiger Kristalle vor.

- 5 Je nach Ausprägung des plättchenförmigen Charakters der Teilchen und ihrer Menge im Katalysator kann es vorkommen, daß im Röntgendiffraktogramm deutliche bis starke Intensitätsveränderungen der einzelnen Reflexe im Vergleich zu stäbchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen mit gleicher Struktur beobachtet werden.
- 10 Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren durch Fällung erzeugten Multimetallcyanidverbindungen können dann durch Filtration oder Zentrifugieren von der Fällsuspension abgetrennt werden. An die Abtrennung kann sich dann eine oder mehrere
- 15 Waschungen der Multimetallcyanidverbindungen anschließen. Die Waschungen können mit Wasser, den oben erwähnten Heteroatome enthaltenden Liganden oder Mischungen daraus, durchgeführt werden. Die Waschungen können auf der Abtrenneinrichtung (z.B. Filtereinrichtung) selbst geschehen oder in separaten Apparaturen durch
- 20 z.B. Resuspendieren der Multimetallcyanidverbindung in Waschflüssigkeit und erneutes Abtrennen von der Flüssigkeit. Dieses Waschen kann bei Temperaturen von 10°C bis 150°C, bevorzugt 15 bis 60°C durchgeführt werden.
- 25 Anschließend kann die Multimetallcyanidverbindung getrocknet werden bei Temperaturen von 30°C bis 180°C und Drücken von 0,001 bar bis 2 bar, bevorzugt 30°C bis 100°C und Drücken von 0,002 bar bis 1 bar.
- 30 Die Trocknung kann auch unterbleiben. Dann wird eine feuchter Feststoffkuchen erhalten.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des Herstellungsverfahrens der erfindungsgemäß eingesetzten Multimetallcyanidverbindung sieht
- 35 vor, außer der oberflächenaktiven Substanz keinen organischen, Heteroatome-enthaltenden Liganden, so wie er oben definiert wurde, vor, während oder nach der Fällung zuzusetzen. Bei dieser Ausführungsform des Herstellverfahrens, bei der außer der oberflächenaktiven Substanz auf weitere organische, Hetero-
- 40 atome-enthaltende Liganden verzichtet wird, wird die Multimetallcyanidverbindung nach dem Abtrennen aus der Fällsuspension mit Wasser gewaschen.

- Die wie oben beschrieben hergestellten Multimetallcyanid-
- 45 verbindungen werden zur Herstellung von Polyetheralkoholen in Form der erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen Suspensionen können sowohl die feuchten als auch die getrockneten Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.

- 5 Die pulverförmigen, getrockneten Multimetallcyanidverbindungen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen durch effizientes Dispergieren so fein wie möglich in der Suspensionsflüssigkeit verteilt, um eine möglichst hohe Aktivität des Multimetallcyanid-Katalysators zu erreichen.

10

Die Suspendierung erfolgt in geeigneten Apparaten unter Eintrag einer hohen Scherenergie. Apparate, die einen hohen Eintrag von Scherenergie erlauben, besitzen Schergefälle zwischen $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, bevorzugt $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, insbesondere
15 bevorzugt $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß aufgrund der großen Berührungsflächen bei plättchenförmigen Teilchen die Gefahr einer Agglomeration besonders groß ist.

- 20 Solche Methoden zur effizienten Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension sind unter anderem Rühren unter hohen Scherkräften, wie in Homogenisatoren oder Ultraturrax-Geräten, sowie die Verwendung von Dispergiermaschinen, insbesondere Topf- und Rührwerkskugelmühlen, wie Perlmühlen allgemein und solchen
25 mit kleinen Mahlperlen (mit z.B. 0,3 mm Durchmesser), wie die Doppelzylinderperlmühlen (DCP-Super Flow®) von den Draiswerken GmbH, Mannheim, oder die Zentrifugalwirbelbettmühlen (ZWM) von Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Gegebenenfalls können zur Vor-dispergierung Dissolver eingesetzt werden. Ferner können in
30 geringen Mengen dem Fachmann bekannte Dispergiermittel, wie z.B. Lecithin, Zn-Oleat, Zn-Stearat eingesetzt werden. Ferner sind alle Methoden geeignet, die es erlauben, Pulver möglichst fein in Flüssigkeiten zu Dispergieren.

- 35 Die Dispergierung kann bei Temperaturen von 10°C bis 150°C , bevorzugt 30°C bis 120°C , erfolgen.

Als Dispergierungsflüssigkeiten können Polyether, organische Flüssigkeiten oder Wasser, sowie Mischungen daraus verwendet

- 40 werden.

Als Polyether können Verbindungen mit Molmassen von 150 bis 6000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 8 verwendet werden. Bevorzugt werden Polyether mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton
45 und Funktionalitäten von 1 bis 3, insbesondere Molmassen von 150 bis 800 Dalton verwendet.

Suspendiert man die vorgetrocknete Multimetallcyanidverbindung in organischem Flüssigkeiten, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 10 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 5 Gew.-%. Als organische Flüssigkeiten
5 können Heteroatome enthaltenden Verbindungen, sowie Kohlenwasserstoffe oder Mischungen daraus verwendet werden. Verbindungen die bei 100°C mindestens einen Dampfdruck größer 0,005 bar haben.

Suspendiert man die vorgetrocknete Multimetallcyanidverbindung in
10 Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen soll dann über 20 Gew.-% liegen.

15 Vorzugsweise wird auf die Trocknung verzichtet. Man verwendet dann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen die feuchten Multimetallcyanidverbindungen.

Dazu wird aus der Multimetallcyanidverbindung nach der Fällung
20 und der Abtrennung von der Fällsuspension, sowie nach dem Waschen der Multimetallcyanidverbindung, entweder auf der Filtriereinrichtung oder extern mit anschließend erneuter Filtration, ohne Trocknung aus der feuchten Multimetallcyanidverbindung eine Suspension hergestellt. Die Multimetallcyanidverbindung kann
25 ebenso wie die getrockneten Multimetallcyanidverbindungen in den oben genannten Dispergiermedien suspendiert werden. Die Methoden, die zur Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension bei den getrockneten Multimetallcyanidverbindungen beschrieben wurden, können auch bei der Dispergierung der ungetrockneten
30 Multimetallcyanidverbindungen verwendet werden.

Bei der Verwendung von feuchten Multimetallcyanidverbindungen zur Herstellung von Suspensionen mit mindestens einem Polyether oder einer ähnlich hochsiedenden Flüssigkeit kann in einer bevorzugten
35 Ausführungsform während der Dispergierung zeitgleich Temperatur und Vakuum angelegt werden, um flüchtige Bestandteile, wie z.B. Wasser oder organische Liganden, zu entfernen. Unter Vakuum wird dabei sowohl das normale Vakuumstripping bis zu Drücken von 0,001 bar als auch die Kombination von Vakuumbehandlung und
40 Strippen mit Inertgasen, wie Stickstoff, Argon, Helium etc., verstanden. Die Temperatur kann dabei zwischen 10°C und 150°C, bevorzugt 30°C und 120°C, liegen.

Bei Multimetallcyanidsuspensionen in Polyether sind Suspensionen
45 mit Feststoffgehalten kleiner 20 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt kleiner 5 Gew.-%. Suspendiert man die ungetrocknete

- Multimetallcyanidverbindung in organischen Flüssigkeiten, wie oben beschrieben, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 10 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 5 Gew.-%. Suspendiert man die ungetrocknete Multi-
- 5 metallcyanidverbindung in Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen soll dann über 20 Gew.-% liegen.
- 10 Verwendet man als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Multimetallcyanidverbindung Cyanometallatsäure und als Metallsalz ein Salz einer Säure, die bei 100°C mindestens einen Dampfdruck größer 0,005 bar hat, so kann man die erfindungsgemäßen Suspensionen nach der folgenden vorteilhaften Ausführungsform herstellen.
- 15 Dabei wird die Fällung in Gegenwart des oberflächenaktiven Agens und optional des organischen Liganden durchgeführt. Wird ein organischer Ligand verwendet, so sollte der organische Ligand ebenfalls einen Dampfdruck größer 0,005 bar bei 100°C aufweisen. Nach der Vereinigung der Eduktlösung gibt man Polyether zu der
- 20 Fällsuspension und destilliert gegebenenfalls unter Vakuum die bei der Fällung entstandene Säure, das Wasser und mindestens einen Teil der organischen Liganden ab. Die zurückbleibende Suspension hat erfindungsgemäß einen Feststoffanteil kleiner 20 Gew.-% und einen Polyetheranteil von größer 80 Gew.-%. Die
- 25 möglichen Polyether sind oben definiert. Bevorzugt werden Polyetheralkohole mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton, so daß die entstehende Suspension unmittelbar als Katalysator zur Herstellung von Polyetheralkoholen eingesetzt werden kann.
- 30 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Multimetallcyanid-Suspensionen eignen sich hervorragend als Katalysatoren zur Synthese von Polyetherolen mit Funktionalitäten von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und Molmassen von 500 bis 50000, bevorzugt 800 bis 15000 durch Anlagerung von Alkylenoxiden an
- 35 H-funktionelle Startsubstanzen. Die verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner 500 ppm, speziell bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetherols. Die Herstellung der
- 40 Polyetherole kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese erfolgt in Suspensionsfahrweise. Die verwendeten Temperaturen bei der Synthese liegen zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden.

Zur Herstellung der Polyetheralkoholen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Verbindungen mit mindestens einer Alyklenoxidgruppe, wie zum Beispiel Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Methyl-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 5 1,2-Methyl-3-methylbutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-methylpentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclopentan, 1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 10 2,3-Epoxymethylether, 2,3-Epoxyethylether, 2,3-Epoxyisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxypentylacetat, 2,3-Epoxypropylpropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropylacrylat, Gylcidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-15 1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

20

Bevorzugt sind Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan, Styroloxid, Vinyloxiran und deren beliebige Mischungen untereinander, insbesondere Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, und Mischungen aus Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan.

25

Die Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Patentbeispiele

30

Herstellung der Hexacyanocobaltatsäure

7l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befand, (Amberlite® 252 Na, Fa. Rohm & Haas) wurden in eine 35 Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7l) gefüllt. Der Ionenaustauscher wurde anschließend die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wurde, bis der Natriumgehalt im Austrag kleiner 1 ppm betrug. Anschließend 40 wurde der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen. Der regenerierte Ionenaustauscher wurde nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltatsäure herzustellen. Dazu wurde eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde 45 über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wurde von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die

erhaltenen 2,5 Bettvolumen hatten im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.

Die für die weiteren Beispiele verwendeten Hexacyanocobaltsäure-Lösungen wurden entsprechend mit Wasser verdünnt.

Vergleichsbeispiel 1

200 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) mit einer Lösung von 17,88 g $\text{Zn}(\text{II})$ -Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt.

Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids ließ sich monoklin indizieren, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten stäbchenförmige Teilchen.

Vergleichsbeispiel 2

300 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 15 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus PO und EO) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 13,38 g $\text{Zn}(\text{II})$ -Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

40

Vergleichsbeispiel 3

300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 30 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus PO und EO) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer,

- U=500 min⁻¹) eine Lösung von 13,38 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf
- 5 dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronen-
- 10 mikroskop zeigten größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

Vergleichsbeispiel 4

- 15 200 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (3,7 Gew.-% H₃[Co(CN)₆], Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) 0,5 ml Plurafac LF 400 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) eine Lösung
- 20 von 14,9 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde
- 25 bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.
- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

30

Beispiel 1

- 300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% H₃[Co(CN)₆], Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
- 35 unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) 10 ml Pluronic PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, U=500 min⁻¹) eine Lösung von 13,38 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 35 g Dipropylenglykol gegeben.
- 40 Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml Dipropylenglykol gewaschen. Der feuchte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum behandelt, anschließend feucht in Dipropylenglykol dispergiert, so daß eine 20 %ige Suspension erhalten wird.

45

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

5

Beispiel 2

- 479,3 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat und 2,2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft) gelöst in 150 g Wasser) wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rührenergieeintrag: 1W/l) wurde anschließend innerhalb von 20 min 558 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltatsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l, 1,5 Gew.-% Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft), bezogen auf die Hexacyanocobaltatsäure-Lösung) zu dosiert. Nach vollständiger Dosierung der Hexacyanocobaltatsäure wurde weitere 5min bei 50°C weitergerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt. Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.
- 20 Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanid-suspension entstand.

Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren ließ,

- 25 die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten plättchenförmige Teilchen.

Beispiel 3

- 30 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 150 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 80 ppm Multimetallcyanid-katalysator aus Beispiel 2 (Feststoffgehalt an Multimetallcyanid-Verbindung, bezogen auf die Masse an Endprodukt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1,25 h bei 127°C im Vakuum behandelt.
- Bei 130°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 620 g zudosiert.
- 40 Die Dosierzeit betrug 3 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 57 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 320 mPas;
- 45 Zn/Co-Gehalt: 4,1/<1 ppm.

Vergleichsbeispiel 5

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 108°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1,1 Stunden, das Druckmaximum lag bei 3,9 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 52 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 516 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 62/25 ppm.

Beispiel 4

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 100 ppm Katalysator aus Beispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt. Bei 110°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1,6 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,2 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydoxylzahl: 53 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 571 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 2,7/<2 ppm.

Vergleichsbeispiel 6

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 2 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 0,75 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,1 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.

Hydoxylzahl: 56 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 470 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 6,5/2,2 ppm.

5 Vergleichsbeispiel 7

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt.
- Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert.
- 15 Die Dosierzeit betrug 1 Stunde, das Druckmaximum lag bei 4,6 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.

Hydoxylzahl: 53 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 337 mPas;
20 Zn/Co-Gehalt: 14/5,2 ppm.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend
 - a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie
 - b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder
 - c) Wasser und/oder
 - d) mindestens einen Polyether und/oder
 - e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.
2. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein kubisches Kristallsystem aufweist.
3. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein tetragonales Kristallsystem aufweist.
4. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein orthorhombisches Kristallsystem aufweist.
5. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein hexagonales Kristallsystem aufweist.
6. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein trigonales Kristallsystem aufweist.
7. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein monoklines Kristallsystem aufweist.
8. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Multimetallcyanidverbindungen a) ein triklinales Kristallsystem aufweist.

9. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexbildner b) ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Amide, Nitrile, Sulfide und Mischungen daraus.
10. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyether d) ein Polyetheralkohol ist.
11. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyetheralkohole hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran, Tetrahydrofuran, 1,1,2-Trimethylethylenoxid, 1,1,2,2-Tetramethylethylenoxid, 2,2-Dimethyloxetan, Diisobutylenoxid, α -Methylstyroloxid und Mischungen daraus verwendet werden.
12. Katalysatorsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktiven Substanzen e) ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend C4 bis C60-Alkoholalkoxylate, Block-Copolymere von Alkylenoxiden unterschiedlicher Hydrophilie, Alkoxylate von Fettsäuren und Fettsäureglyceriden, Blockcopolymere von Alkylenoxiden und polymerisationsfähigen Säuren und Estern.
13. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsuspensionen nach Anspruch 1 durch Vereinigung a) einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes mit b) einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mindestens eine der Lösungen a) und b) einen organischen Komplexbildner enthält und/oder die nach der Umsetzung entstehende Suspension mit einem organischen Komplexbildner behandelt wird und/oder die Umsetzung in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt wird, und die entstandene Suspension gegebenenfalls in einem Polyetheralkohol suspendiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsuspensionen nach Anspruch 1 durch Vereinigung von a) einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes mit b) einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mindestens eine der Lösungen a) und b) einen organischen Komplexbildner enthält und/oder die nach der Vereinigung entstehende Suspension mit einem organischen Komplexbildner behandelt wird und/oder die Vereinigung in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt wird, die nach der Vereinigung entstehende Multimetallcyanid-

verbindung abgetrennt, getrocknet und mit einem Schergefälle zwischen $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ in Wasser und/oder einem Polyether dispergiert wird.

- 5 15. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ring-
öffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekenn-
zeichnet daß als Polymerisationskatalysator eine Katalysator-
suspension nach Anspruch 1 eingesetzt wird.
- 10 16. Polyetheralkohole, herstellbar nach Anspruch 13.

15

20

25

30

35

40

45

Suspensionen von Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Katalysatorsuspension zur ringöffnenden Polymerisation von Alkylenoxiden, enthaltend

- 10 a) mindestens eine Multimetallcyanidverbindung mit kristalliner Struktur und einem Gehalt an plättchenförmigen Teilchen von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Multimetallcyanidverbindung, sowie
- b) mindestens einen organischen Komplexbildner und/oder
- 15 c) Wasser und/oder
- d) mindestens einen Polyether und/oder
- e) mindestens eine oberflächenaktive Substanz mit der Maßgabe, daß mindestens Komponente a) und mindestens zwei der Komponenten b) bis e) anwesend sein müssen.

20

25

30

35

40

45